# This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

# **BEST AVAILABLE IMAGES**

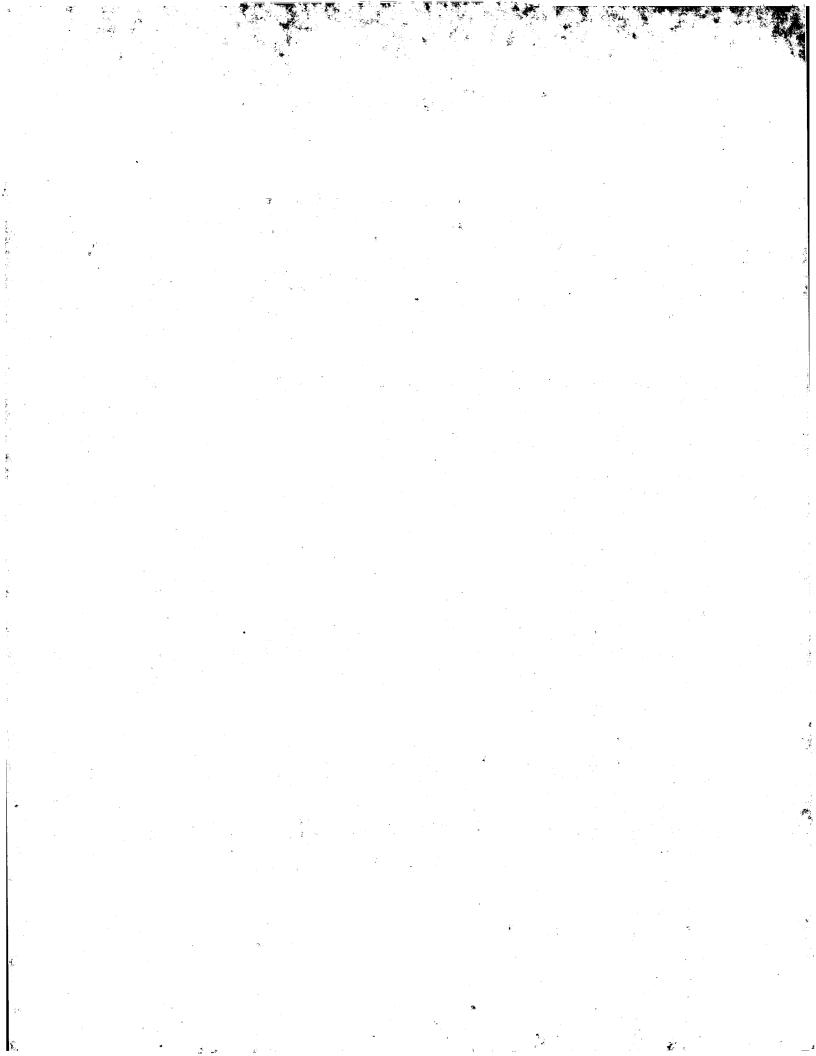
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

# IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.



# **EUROPEAN PATENT OFFICE**

Patent Abstracts of Japan

10649,946 Dec-03,2003

PUBLICATION NUMBER

2000090733

PUBLICATION DATE

31-03-00

**APPLICATION DATE** 

14-09-98

**APPLICATION NUMBER** 

10279356

APPLICANT: MURATA MFG CO LTD;

INVENTOR:

TSUGIMOTO SHINICHI;

INT.CL.

H01B 1/16 H01L 31/04

TITLE

CONDUCTIVE PASTE, AND SOLAR BATTERY USING IT

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide conductive paste that can uniformly form an AI-Si eutectic structure layer without clearance on the boundary between an back surface electrode and a p-type Si semiconductor substrate and can improve conversion efficiency of a solar battery, and provide the solar battery having an electrode formed using the conductive paste.

> SOLUTION: In conductive paste formed by mixing AI powder, glass frit, and vehicle, as the glass frit, mixture of Bi2O3: 30-70 mol%, B2O3: 20-60 mol%, SiO2: 10-50 mol% is used. Contents of the glass frit is 0.5-10 vol% for Al powder. An electrode of a solar battery is formed by coating and baking the conductive paste.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

# (19)日本国特許庁 (JP) (12) 公 閉 特 許 公 繦 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-90733

(P2000-90733A)

(43)公開日 平成12年3月31日(2000.3.31)

(51) Int.Cl.7

識別記号

FΙ

テーマコード(参考)

H01B 1/16 H01L 31/04 H01B 1/16

A 5F051

H01L 31/04

H 5G301

# 審査請求 未請求 請求項の数3 FD (全 7 頁)

(21)出願器号

(22) 出頭日

特顯平10-279356

(71) 出願人 000006231

株式会社村田製作所

京都府長岡京市天神二丁目26番10号

平成10年9月14日(1998.9.14)

(72)発明者 次本 伸一

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式

会社村田製作所内

(74)代理人 100092071

弁理士 西澤 均

Fターム(参考) 5F051 CB27 FA10 FA15 FA24 FA30

GA04

5G301 DA03 DA04 DA34 DA36 DA37

DA38 DA42 DD01

# (54) 【発明の名称】 導電性ペースト及びそれを用いた太陽電池

#### (57)【要約】

【課題】 裏面電極とp型Si半導体基板の界面に、A 1-Si共晶組織層を隙間なく均一に形成させることが 可能で、太陽電池の変換効率を向上させることが可能な 導電性ベースト及び該導電性ペーストを用いて形成した 電極を有する太陽電池を提供する。

【解決手段】 A1粉末と、ガラスフリットと、ビヒク ルとを配合してなる導電性ペーストにおいて、ガラスフ リットとして、 $Bi_2O_3:30\sim70$  mol%、 $B_2O_3:$ 20~60mol%、SiO2:10~50mol%を配合し たものを用いる。また、ガラスフリットの含有量を、A 1粉末に対して0.5~10vol%とする。また、太陽 電池の電極を、上記導電性ペーストを塗布して焼き付け ることにより形成する。

# 【特許請求の範囲】

【請求項1】p型Si半導体基板上への電極形成用の導電性ペーストであって、

A 1 粉末と、ガラスフリットと、ビヒクルとを含有し、かつ、

ガラスフリットが、

 $B_{1_{2}O_{3}}: 30 \sim 7 \text{ Omol }\%$   $B_{2}O_{3}: 20 \sim 6 \text{ Omol }\%$  $S_{1}O_{2}: 10 \sim 5 \text{ Omol }\%$ 

を含有するものであることを特徴とする導電性ペースト 【請求項2】前記ガラスフリットの含有量が、A1粉末 に対して0.  $5\sim1$  0vol%であることを特徴とする請 求項1記載の導電性ペースト

【請求項3】請求項1又は2記載の導電性ペーストを塗布して焼き付けることにより形成された電極を備えていることを特徴とする結晶系Si太陽電池。

# 【発明の詳細な説明】

## [0001]

【発明の属する技術分野】本願発明は、半導体用電極、特に結晶系Si太陽電池のp型Si半導体基板に電極を形成する場合に用いるのに適した導電性ペースト、及び該導電性ペーストを用いて形成した電極を備えた太陽電池に関する。

## [0002]

【従来の技術】p型Si半導体基板上に電極が形成され た電子部品の一つに、Si単結晶を用いたpn接合型太 陽電池がある。この太陽電池は、図2に示すように、一 方の面(受光面)にP、Sbなどのドナー元素を拡散さ せて所定深さのn型不純物層2を形成したpn接合を有 するp型Si半導体基板1の受光面11に、グリッド状 の受光面電極3を形成するとともに、p型Si半導体基 板1の裏面12側のほぼ全面に裏面電極4が形成された 構造を有している。なお、受光面電極3としては、Ti 電極やAg電極などが一般的に用いられており、裏面電 極としてはA1電極が一般的に用いられている。そし て、裏面電極4としてA1電極を形成した場合、p型S i半導体基板1と裏面電極(A1電極)4の界面には、 A1-Si共晶組織層ラが形成され、さらに、A1-S i共晶組織層5とp型Si半導体基板1との界面にはp +層6が形成されている。

【0003】ところで、上記受光面電極3及び裏面電極4は、太陽電池の開発当初においては蒸着法により形成されていたが、近年、高価な設備を必要とせず低コストで裏面電極を形成することが可能な厚膜電極が一般的に用いられるに至っている。なお、厚膜電極は、通常、導電成分である金属粉末と結合材であるガラス粉末(ガラスフリット)、及び各種の添加物をビヒクルに分散させた導電性ペーストをスクリーン印刷などの方法により基板上に塗布した後、焼成することにより形成される。

【0004】なお、p層用(裏面電極用)の厚膜電極と

しては、上述のように、A1を導電成分とするものが一般的であるが、これは、導電性ベースト中のA1が焼成時にp型Si半導体基板1中のSiと反応して、裏面電極4とp型Si半導体基板1の界面にA1-Si共晶組織層5を形成すると同時に、このA1-Si共晶組織層5とp型Si半導体基板1の界面の、p型Si半導体基板1側にp+層6を形成し、このp+層6の存在によって裏面電極4のオーミック性が向上し、低接触抵抗の裏面電極4が得られるとともに、p+層6が少数キャリアに対する電位障壁として働くため、欠陥密度の高い電極界面部での再結合を抑制する効果が得られることによる。

【0005】したがって、太陽電池において、高い変換 効率を得るためには、これらの効果を最大限に引き出す ことが必要であり、そのためには、均一なp+層を形成 させること、すなわち、A1-Si共晶組織層を隙間な く均一に形成させることが望ましい。

# [0006]

【発明が解決しようとする課題】しかし、PbO系のガラスフリットを用いた、従来の導電性ペーストを用いて裏面電極を形成した場合、図5に示すように、Al-Si共晶組織(層)5が島状に形成され、裏面を隙間なく均一にp+層6で被覆することができず、太陽電池特性を最大限に引き出すことができないという問題点がある。

【0007】本願発明は、上記問題点を解決するものであり、p型Si半導体基板上に塗布して焼成することにより厚膜電極を形成した場合に、電極と基板の界面にA1-Si共晶組織層を隙間なく均一に形成させることが可能で、太陽電池の変換効率を向上させることが可能な導電性ペースト及び該導電性ペーストを用いて形成した電極を備えた変換効率の高い太陽電池を提供することを目的とする。

## 100081

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本願発明(請求項1)の導電性ペーストは、p型Si半導体基板上への電極形成用の導電性ペーストであって、A1粉末と、ガラスフリットと、ビヒクルとを含有し、かつ、ガラスフリットが、

 $Bi_2O_3:30\sim70\,\text{mol}\%$ 

 $B_2O_3$  : 20~60mol% SiO<sub>2</sub> : 10~50mol%

を含有するものであることを特徴としている。

【0009】上記のように、 $Bi_2O_3:30\sim70$  mol %、 $B_2O_3:20\sim60$  mol %、 $SiO_2:10\sim50$  mol %を含有するガラスフリットを配合した導電性ペーストを塗布、焼き付けして電極を形成することにより、焼成時に導電性ペースト(電極)と p型Si 半導体基板との間に Al-Si 共晶組織層が隙間なく均一に形成され、電極塗布部の全面に隙間なく p+ me 形成すること

が可能になる。したがって、本願発明の導電性ペースト を用いて裏面電極を形成することにより、従来のPbO 系ガラスフリットを用いた導電性ペーストを用いて裏面 電極を形成した場合に比べて、太陽電池特性を向上させ ることが可能になる。

4

ì

【0010】なお、ガラスフリットの各成分の割合を上 記の範囲にしたのは、

**Φ**Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の割合が30mol%未満の領域、及びB<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の割合が60mol%を超える領域では、溶融温度が高い ため、ガラスの作製が困難であること、

②B。O。の割合が20mol%未満の領域では、結晶化し やすい不安定なガラスしか得られないこと、

③SiO<sub>2</sub>の割合が50mo1%を超える領域では、ガラス の軟化点が高いため、焼成中に導電性ペーストが軟化流 動せず、ガラスの添加効果が不十分になることなどの理 由による。

【0011】また、請求項2の導電性ペーストは、前記 ガラスフリットの含有量が、A1粉末に対してO.5~ 1 Ovol%であることを特徴としている。

【0012】ガラスフリットの含有量をA1粉末に対し て0.5~10vol%の範囲とすることにより、焼成時 に、電極とp型Si半導体基板の界面に、均一なAl-Si共晶組織層を確実に生成させて、電極塗布部の全面 に隙間なくp+層を形成することが可能になり、本願発 明をより実効あらしめることができる。

【0013】また、本願発明(請求項3)の太陽電池 は、請求項1又は2記載の導電性ペーストを塗布して焼 き付けることにより形成された電極を備えていることを

特徴としている。

【0014】請求項1又は2記載の導電性ペーストを塗 布して焼き付けることにより形成した電極を備えた太陽 電池においては、電極塗布部の全面に隙間なくp+層が 形成されるため、従来のPbO系ガラスフリットを含む 導電性ベーストを用いて電極を形成した太陽電池に比べ て、変換効率を向上させることが可能になる。

# [0015]

【発明の実施の形態】以下、本願発明の実施の形態を示 して、その特徴とするところをさらに詳しく説明する。 なお、この実施形態では、太陽電池用のp型Si半導体 基板に電極を形成する場合に用いられる導電性ペースト を例にとって説明する。

【0016】[ガラスフリットの調製]以下の手順で、 表1及び図1に示す各種のガラスフリットを調製した。 まず、表1及び図1に示す組成となるように、ガラスフ リットの出発原料であるH3BO3、SiO2、Bi2O3 を調合し、アルミナ製のるつぼに入れて1100℃の炉 中に一時間放置し、完全に溶融させた。その後、溶融し た原料を炉から取り出し、直ちに純水中に投入してガラ ス化させた。そして、得られたビーズ状のガラスをボー ルミルで湿式で微粉砕し、乾燥させることにより、表1 に示すような組成を有するガラスフリット (試料番号1 ~6)を得た。なお、図1に〇で示した組成の試料も作 成したが、試料が完全に溶融せず、ガラス化が困難であ ったため、評価の対象とはしなかった。

47

· · · · · · ·

16 4,54

## [0017]

# 【表1】

武料番号	ガラスフリット組成			変換効率
(図1中の番号)	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO2	(%)
1	30	60	10	12. 4
2	30	40	30	12.7
3	50	40	10	12. 5
4	30	20	50	11.6
5	50	20	30	11.8
6	70	20	10	11. 4
従来品	PbO系ガラスフリット			10. 9

【0018】図1は、表1の各試料の、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO 。、Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の割合を示す三成分系状態図であり、図1 の番号は、表1の試料番号と対応している。

【0019】[導電性ペーストの調製]次に、上記のガ ラスフリット (試料番号1~6) を用い、以下に示す手 順で導電性ペーストを調製した。まず、Ag粉末、上記 のガラスフリット、ビヒクルを以下の割合で配合する。

Ag粉末

: 2 0 vol %

ビヒクル

ガラスフリット: 3vol%

: 76 vol %

そして、上記の割合で配合された原料を、3本ロールミ

ルで分散して評価用試料である導電性ペースト(電極ペ ースト)を得た。

【0020】なお、この実施形態では、Ag粉末とし て、粒径3~5μmのものを用い、ビヒクルとしては、 ターピネオールにエチルセルロースを15重量%の割合 で溶解させたものを使用した。

【0021】 [太陽電池の作製] まず、図3(a)に示す ように、浅いpn接合を形成し、14m×14m×0. 5㎜のサイズにカットしたp型Si半導体基板(Siウ エハ)1の受光面(n+層側)11に、Ag粉末を導電 成分とする導電性ペースト3aをスクリーン印刷法によ

り印刷するとともに、図3(b)に示すように、p型Si 半導体基板(Siウエハ)1の裏面12のほぼ全面にA 1 粉末を導電成分とする上記導電性ペースト4 a をスク リーン印刷法により印刷した。そして、受光面11及び 裏面12に導電性ペースト3a、4aが印刷されたp型 Si半導体基板 (Siウエハ) 1を、150℃で乾燥し た後、近赤外炉において750℃で焼成して受光面電極 3及び裏面電極4を形成することにより、図2及び図3 に示すような太陽電池(太陽電池セル)を作製した。な お、この太陽電池は、図2に示すように、受光面11側 にP、Sbなどのドナー元素を拡散させて所定深さのn 型不純物層2を形成したpn接合を有するp型Si半導 体基板1の受光面11に、グリッド状の受光面電極3が 形成されているとともに、p型Si半導体基板1の裏面 12側のほぼ全面に裏面電極4が形成されており、p型 Si半導体基板1と裏面電極4の界面には、Al-Si 共晶組織層5が形成され、さらに、A1-Si共晶組織 層5とp型Si半導体基板1との界面にはp+層6が形 成された構造を有している。それから、特性測定のた め、受光面電極3及び裏面電極4に導電接着剤を用いて リード線(図示せず)を取り付けた。

【0022】 [太陽電池特性の評価] 上記のようにして作製した太陽電池について、ソーラーシミュレータを用いて、25  $\mathbb{C}$ 、AM-1. 5 0 条件で、太陽電池の変換効率を測定した。

【0023】表1に、ガラスフリットの組成と、そのガラスフリットを配合した導電性ペーストを用いて裏面電極を形成してなる太陽電池の変換効率との関係を示す。なお、比較のため、ガラスフリットとして従来のPbO系のガラスフリットを配合した導電性ペーストを用いて裏面電極を形成した太陽電池(従来品)の変換効率を表1に併せて示す。

【0024】表1に示すように、本願発明の実施形態にかかる導電性ペーストを用いて裏面電極を形成した太陽電池の場合、従来のP b O 系のガラスフリットを配合した導電性ペーストを用いて裏面電極を形成した太陽電池に比べて変換効率が向上しており、特に $B_2$   $O_3$  の割合が高い領域では、変換率が20%近く向上することが確認された。

【0025】なお、図4(a)に、本願発明の実施形態にかかる導電性ペーストを用いて裏面電極4を形成した太陽電池の切断研磨断面を示し、図4(b)に、従来のPb 〇系のガラスフリットを配合した導電性ペーストを用いて裏面電極4を形成した太陽電池の切断研磨断面を示す。

【0026】図4(a),(b)より、本願発明の実施形態にかかる導電性ベーストを用いて裏面電極4を形成した太陽電池の場合、従来の導電性ペーストを用いて裏面電極を形成した従来の太陽電池に比べて、A1-Si共晶組織層5が隙間なく均一に形成されており、p+層の被覆率が向上することにより変換効率が向上したものと考えられる。

【0027】[導電性ペースト中のガラスフリット量と変換効率の関係について]次に、ガラスフリットの含有量を変化させた導電性ペーストを用いて、上記実施形態の場合と同様にして太陽電池を作製し、その変換効率を測定した。表2に、導電性ペースト中のガラスフリットの含有量と変換効率の関係を示す。なお、表2では、ガラスフリットとして、表1の試料番号1、2及び3の組成のものを用いた。なお、表2のガラスフリットの種類の欄の下側の欄の数値が表1の試料番号に対応している。

【0028】 【表2】

ガラスフリット含有量		変換効率(%)			
(vol%)	ガラスフリットの種類				
	1	2	3		
0. 2	10. 4	10. 8	10. 6		
0.5	11.0	11.4	11.2		
[	11.7	11.9	11.9		
2	12. 4	12. 7	12. 5		
5	10. 6	11. 3	11.0		
10	10. 2	11. 1	11.0		
20	9. 1	10. 2	9. 9		

【0029】表2に示すように、ガラスフリットの含有量が0.5vol%未満になると、ガラスフリットの添加効果が不十分になり、また、10vol%を超えると、電極膜の比抵抗が高くなるため、ともに変換効率は劣化する。したがって、ガラスフリットの添加量は、0.5~

10vol%の範囲が好ましいことがわかる。

【0030】なお、本願発明は、上記実施形態に限定されるものではなく、導電性ペーストを構成する各材料の配合割合などに関し、発明の要旨の範囲内において、種々の応用、変形を加えることが可能である。

#### [0031]

3

4

【発明の効果】上述のように、本願発明(請求項1)の 導電性ペーストは、上述のように、 $Bi_2O_3:30\sim7$  0mol%、 $B_2O_3:20\sim60mol\%$ 、 $SiO_2:10\sim50mol\%$ を含有するガラスフリットを用いているの で、p型Si半導体基板に塗布して焼成した場合に、導電性ペースト(電極)とp型Si半導体基板との間にA1-Si共晶組織層が隙間なく均一に形成され、電極塗布部の全面に隙間なくp+層を形成することが可能になる。したがって、本願発明の導電性ペーストを用いて裏面電極を形成することにより、従来のPbO系ガラスフリットを用いた導電性ペーストを用いて裏面電極を形成した場合に比べて、太陽電池特性を向上させることが可能になる。

【0032】また、請求項2の導電性ペーストのように、ガラスブリットの含有量をA1粉末に対して0.5~10vol%の範囲とした場合、焼成時に、電極とp型Si半導体基板の界面に、均一なA1-Si共晶組織層を確実に生成させて、電極塗布部の全面に隙間なくp+層を形成することが可能になり、本願発明をより実効あらしめることができる。

【0033】また、本願発明(請求項3)の太陽電池は、請求項1又は2記載の導電性ペーストを塗布して焼き付けることにより形成した電極を備えた太陽電池においては、電極塗布部の全面に隙間なくp+層が形成されるため、従来のPbO系ガラスフリットを含む導電性ペ

ーストを用いて電極を形成した太陽電池に比べて、変換 効率を向上させることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本願発明の導電性ペーストに用いられているガラスフリットを構成する $Bi_2O_3$ 、 $B_2O_3$ 、 $SiO_2$ の割合を示す三成分系状態図である。

【図2】太陽電池の構造を示す図である。

【図3】本願発明の一実施形態にかかる導電性ベーストを用いて作製した太陽電池を示す図であり、(a)は受光面側を示す図、(b)は裏面側を示す図である。

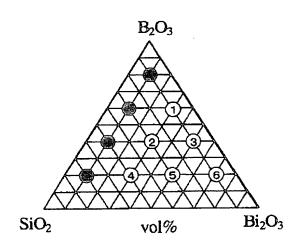
【図4】(a)は本願発明の実施形態にかかる導電性ペーストを用いて裏面電極を形成した太陽電池の切断研磨断面を示す顕微鏡写真であり、(b)は従来の導電性ペーストを用いて裏面電極を形成した太陽電池の切断研磨断面を示す顕微鏡写真である。

【図5】従来の導電性ペーストを用いて裏面電極を形成 した太陽電池を模式的に示す図である。

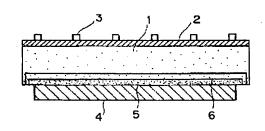
# 【符号の説明】

1	p型S i 半導体基板
2	n型不純物層
3	受光面電極
4	裏面電極
5	A l ーS i 共晶組織層
6	p+層
1 1	p型S i 半導体基板の受光面
12	p型S i 半導体基板の裏面

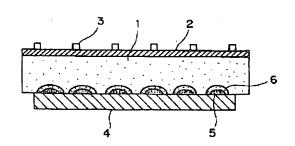
#### 【図1】



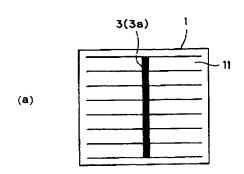
## 【図2】

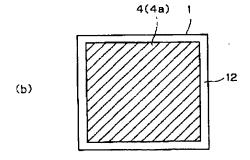


【図5】



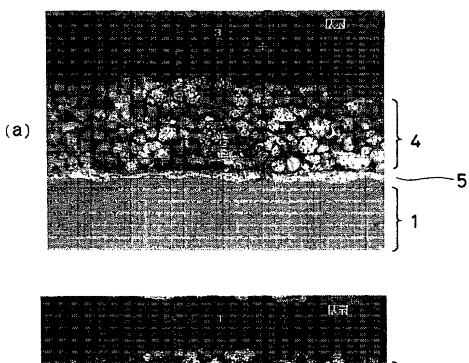


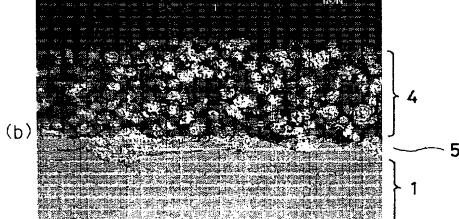




\SDOCID: <JP2000090733A\_\_J\_>

【図4】 図面代用写真





· ·

1600010 > 103000

-